

1/3 (1/1 EPODOC) - (C) EPODOC / EPO

PN - ---JP9258277--- A 19971003

PR - JP19960093004 19960325

AP - JP19960093004 19960325

DT - I

FI - G02F1/35 : C01F7/02&Z

PA - NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE

TI - NONLINEAR OPTICAL MATERIAL, FORMATION OF COLLOID, NONLINEAR OPTICAL
ELEMENT, AND PERMANENT GRATING

Continue on database WPI : Y / N ?

? Y

2/3 (1/1 WPI) - (C) WPI / DERWENT

AN - 1997-540678 [50]

AP - JP19960093004 19960325

PR - JP19960093004 19960325

TI - Non-linear optical substance, used in high speed response materials -
is formed by dispersing particles having secondary or tertiary
non-linear optical effect into alumina, etc., having good light
resistance, etc.

IW - NON LINEAR OPTICAL SUBSTANCE HIGH SPEED RESPOND MATERIAL FORMING
DISPERSE PARTICLE SECONDARY TERTIARY NON LINEAR OPTICAL EFFECT ALUMINA
LIGHT RESISTANCE

PA - (NITE) NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE CORP

PN - ---JP9258277--- A 19971003 DW199750 G02F1/35 005pp

IC - C01F7/02 ; G02F1/35

AB - J09258277 The nonlinear optical substance is formed by dispersing
particles having a secondary or tertiary nonlinear optical effect into
alumina or a composite oxide formed by adding an oxide to alumina.

- Also claimed are (i) the formation of a colloid comprising: (a) acting

Continue: Y / N

? Y

an alkaline aq. soln. on aluminium salt to form a polynuclear
hydroxide; (b) adding an inorganic acid or an organic acid to the
polynuclear hydroxide; (c) applying heating peptisation to the
resulting mixt. to form alumina sol.; (ii) a nonlinear optical device
consists of the nonlinear optical substance; and (iii) a permanent
grating uses the nonlinear optical substance.

- USE - The nonlinear optical substance is used in high-speed response
materials.

- ADVANTAGE - The nonlinear optical substance has enhanced nonlinear
optical characteristics, superior light resistance, high heat

conductivity. No specific absorption is observed in from the visible region to the near infrared region.

- (Dwg. 1/2)

Continue on database PAJ : Y / N ?

? Y

3/3 (1/1 PAJ) - (C) PAJ / JPO

PN - ---JP9258277--- A 19971003

PA - NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

I - G02F7/35 ; C01F7/02

TI - NONLINEAR OPTICAL MATERIAL, FORMATION OF COLLOID, NONLINEAR OPTICAL ELEMENT, AND PERMANENT GRATING

- PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel nonlinear optical material, a process for producing the material used for its production, and an element or diffraction grating formed by using this material.

- SOLUTION: This nonlinear optical material is formed by solidifying the colloid prepd. by dispersing fine particulates having a quadratic or cubic nonlinear optical effect into alumina or a compound oxide consisting of alumina and an oxide. This method for forming the colloid consists of a stage for forming a polynuclear hydroxide by acting an aq. aluminum soln. on an aluminum salt and a stage for forming an alumina sol by adding an inorg. acid or org. acid to this polynuclear hydroxide and by heating and deflocculation.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-258277

(43) 公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/35			G 0 2 F 1/35	
C 0 1 F 7/02			C 0 1 F 7/02	Z

審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-93004

(22) 出願日 平成8年(1996)3月25日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72) 発明者 柳川 勉

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72) 発明者 黒川 洋一

宮城県仙台市泉区鶴が丘1-45-14

(74) 代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非線形光学物質、コロイドの形成方法、非線形光学素子及びパーマネントグレーティング

(57) 【要約】

【課題】 新規な非線形光学物質、その製造に使用する物質の製造方法、及び該物質を用いた素子又は回折格子を提供する。

【解決手段】 アルミナ又はアルミナに酸化物が添加された複合酸化物に、2次又は3次の非線形光学効果を有する微粒子が分散された非線形光学物質。2次又は3次の非線形光学効果を有する物質を混合したコロイドを固化して形成された非線形光学物質。アルミニウム塩にアルカリ水溶液を作用させ多核水酸化物を形成する工程と、前記多核水酸化物に無機酸又は有機酸を添加し加熱解膠しアルミナゾルを形成する工程よりなるコロイドの形成方法。前記光学物質を用いた素子又はパーマネントグレーティング。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミナ又はアルミナに酸化物が添加された複合酸化物に、2次又は3次の非線形光学効果を有する微粒子が分散された非線形光学物質。

【請求項2】 2次又は3次の非線形光学効果を有する物質を混合したコロイドを固化して形成された請求項1に記載の非線形光学物質。

【請求項3】 アルミニウム塩にアルカリ水溶液を作用させ多核水酸化物を形成する工程と、前記多核水酸化物に無機酸又は有機酸を添加し加熱解膠しアルミナゾルを形成する工程よりなるコロイドの形成方法。

【請求項4】 酸化物を混合したアルミニウム塩にアルカリ水溶液を作用させ多核水酸化物を形成する工程と、前記多核水酸化物に無機酸又は有機酸を添加し加熱解膠しアルミナゾルを形成する工程とよりなるコロイドの形成方法。

【請求項5】 前記アルカリ水溶液が、アンモニア、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムのいずれか一つであり、前記無機酸又は有機酸が、塩酸、硝酸又は酢酸のいずれか一つであることを特徴とする請求項3に記載のコロイドの形成方法。

【請求項6】 前記酸化物が、BaO、MgO、又はSrOのいずれか一つであり、前記アルカリ水溶液が、アンモニア、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムのいずれか一つであり、前記無機酸又は有機酸が、塩酸、硝酸又は酢酸のいずれか一つであることを特徴とする請求項4に記載のコロイドの形成方法。

【請求項7】 前記コロイドが、請求項3～6のいずれか1項に記載のコロイドの形成方法で形成されたコロイドであることを特徴とする請求項2に記載の非線形光学物質。

【請求項8】 前記非線形光学効果を有する物質が、ニトロアニリン誘導体、スチリル系化合物、ピラゾール誘導体又は複素環式化合物のいずれか一つであることを特徴とする請求項2又は7に記載の非線形光学物質。

【請求項9】 前記ニトロアニリン誘導体が、2-メチル-4-ニトロアニリン、N-4-ニトロフェニル-1-ブロリノール、2-N-ブロリノール-5-ニトロピリジン、又は3-メチル-4-ニトロピリジン-N-オキシドのいずれか一つであることを特徴とする請求項8に記載の非線形光学物質。

【請求項10】 前記非線形光学効果を有する物質が、ディスパース レッド又はディスパース オレンジであることを特徴とする請求項2又は7に記載の非線形光学物質。

【請求項11】 前記非線形光学効果を有する物質が、Au、Ag、Cu及びPdからなる第1の群、Zn、Cd又はPbの硫化物からなる第2の群、Zn、Cd又はPbのセレン化物からなる第3の群、遷移金属酸化物からなる第4の群のいずれか一つの群に属する二つ以上の

物質からなる合金又は複合粒子であることを特徴とする請求項2又は7に記載の非線形光学物質。

【請求項12】 3次の非線形光学効果を有する請求項11に記載の非線形光学物質からなる非線形光学素子。

【請求項13】 光スイッチ又は光フィルターであることを特徴とする請求項12に記載の非線形光学素子。

【請求項14】 非線形光学効果を有する請求項11に記載の非線形光学物質を用いて形成されたパーマネントグレーティング。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄膜の形成が可能な非線形光学物質に関する。また、当該非線形光学物質を製造するためのコロイドの形成方法、当該非線形光学物質を利用した非線形光学素子及びパーマネントグレーティングに関する。

【0002】

【従来の技術】非線形光学(NLO)材料としては従来、LiNbO₃等に代表される無機誘導体物質を中心に研究され、今日、これらが実用的に用いられている。近年、メチルニトロアニリンやポリジアセチレン等に代表される有機物質で研究が盛んに行われている〔固体物理、非線形光学材料特集号、第24巻、第11号(1989)、J. L. ブレダス(J. L. Bredas)ほか、ケミカル レビューズ(Chem. Rev.)、第94巻、第243頁(1994)〕、また、シリカガラスにCuCl、CdS、Se_{1-x}等の半導体微粒子、Au等の貴金属微粒子を分散した系についても研究されている〔中村新男、応用物理、第59巻、第738頁(1990)〕。前者の有機物質はNLO特性は大きいものの、耐光性に欠け、大きな結晶が得にくい欠点がある。2次のNLO物質は反転対称構造を有している必要があるためか、ポリマー媒体に分散したものを電場配向したりすることが行われているが、経時変化する〔D. F. イートン(D. F. Eaton)ほか、ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティ(J. Am. Chem. Soc.)、第109巻、第1886頁(1987)〕。無機層状化合物へNLO物質をインタカレートすることも行われているが、インタカレート量が小さく、粉末状のものしか得られてない。3次のNLO物質をポリマー媒体に分散することも行われており〔Y. ウォング(Y. Wang)ほか、ジャーナル オブ フィジカル ケミストリー(J. Phys. Chem.)、第95巻、第525頁(1991)〕、成型性はよいが耐光性に欠ける。

【0003】前述のように2次のNLO有機結晶は強度が低く、大きな結晶が得難いため、有機微結晶を高分子や層状化合物担体に分散安定化することが行われている。高分子担体ではガラス点温度近くで電場配向することも行われているが、室温下でも緩和により特性の経時変化がある。層状物質担体ではインタカレートできる物

質に限られ、分散量が低い。2次に比べて3次のNLO物質に関する研究は少ないが、代表的なポリジアセチレンでも配向により特性が増強することが示されている

【前記引用のJ. L. プレダスほか、ケミカル レビューズ、第94巻、第243頁(1994)参照】。金属や半導体微粒子をゾルーゲル法、スパッタ法、イオン注入法でシリカガラスへ分散する方法では耐光性はよいものの、分散量は低い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記した従来の問題点を解決した新規な非線形光学物質、その製造に使用する物質の製造方法、及び該物質を用いた素子又は回折格子を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は非線形光学物質に関する発明であって、アルミナ又はアルミナに酸化物が添加された複合酸化物に、2次又は3次の非線形光学効果を有する微粒子が分散されていることを特徴とする。また本発明の第2の発明は、非線形光学物質に関する発明であって、2次又は3次の非線形光学効果を有する物質を混合したコロイドを固化して形成された物であることを特徴とする。本発明の第3の発明は、コロイドの形成方法に関する発明であって、アルミニウム塩にアルカリ水溶液を作用させ多核水酸化物を形成する工程と、前記多核水酸化物に無機酸又は有機酸を添加し加熱解膠しアルミナゾルを形成する工程よりなることを特徴とする。本発明の第4の発明は、非線形光学素子に関する発明であって、3次の非線形光学効果を有する前記本発明の非線形光学物質からなることを特徴とする。本発明の第5の発明は、パーマネントグレーティングに関する発明であって、非線形光学効果を有する前記本発明の非線形光学物質を用いて形成されたものであることを特徴とする。

【0006】本発明者らは無機塩を出発物質として、非晶質でカード構造を有し微細な粒子を有するアルミナゾルを調製した。このゾルに分散したNLO物質はゾルーゲル薄膜化(1~100 μ m)に当って、アルミナのカード構造の積み重ねによって、NLO物質が誘発配向することによるNLO特性増強の手法を見出した。これにより薄膜コーティング化に当って特別の装置を必要とせずNLO物質の分散配向化が可能となる。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。具体的なアルミナゾルの調製は、塩化物、硝酸化物、硫酸化物、酢酸化物としてのアルミニウム塩の水溶液に、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液を作用して得られる多核水酸化物に、塩酸、硝酸、酢酸等の無機又は有機酸の添加で加熱解膠によって行う。また、アルミナゾルを主成分とし、混合により均一なゲル体を形成するBaO、MgO、S

rO等の酸化物との組合せからなる複合酸化物ゾルを得ることも可能である。これらのゾルに2次、3次の非線形光学物質を分散させると、安価でしかも容易に、高速で効率の高い非線形光学物質を入手することができる。

【0008】ゾルに分散させる非線形光学物質は、2次の非線形光学物質としては、2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)、N-4-ニトロフェニル-L-プロリノール(NPP)、2-N-プロリノール-5-ニトロピリジン(PNP)、又は3-メチル-4-ニトロピリジン-N-オキシド(POM)等のニトロアニリン誘導体、スチリル系化合物、ピラゾール誘導体、複素環式化合物及びそれに類した有機化合物が利用できる。3次の非線形光学物質としてはこれらの化合物のほか、ディスプレイ レッド(Disperse Red)、ディスプレイ オレンジ(Disperse Orange)等の有機物、Au、Ag、Cu、Pd等の金属微粒子、Zn、Cd、Pb等の硫化物及びセレン化物、遷移金属酸化物が利用できる。また、これら無機物においては、2成分以上の組合せから成る合金、あるいは複合粒子(例えばAu微粒子を核、Pdを殻とするような粒子)が利用可能となる。

【0009】アルミナ媒体は高分子媒体ほど有機NLO物質は分散できないが耐光性に優れている。またシリカガラスよりは分散できる量が大きく、熱伝導率も1桁大きいので高速応答の素材として優れている。本発明アルミナ膜は紫外、可視から近赤外領域に渡って特有の吸収を示さないで、光機能物質の担体として優れている。

【0010】上記の無機物を3次の非線形光学物質としてアルミナ膜に分散させて用いると、例えば実施例で述べるような、縮退、非縮退を問わず複数の光束入射によって実現できる4光波混合の手法を用いることによって、光の空間スイッチや波長フィルターが構成できる。特に従来の物質より上記のように熱特性が優れているため、熱に影響されない高速なものが実現できる。

【0011】また、10~100 μ m程度のアルミナ膜に分散されたNLO物質の吸収領域で複数の光束入射を行うと、光の干渉効果により屈折率が干渉縞に沿って変調され、屈折率の回折格子が形成される。一般には入射光束遮断後、NLO物質特有の回復時間を経てからこの回折格子は消滅するが、入射光束遮断後も屈折率が変調された回折格子が残存する場合がある。上記のアルミナ膜では、入射光束の波長を選ぶことにより比較的簡単にこの永続的な回折格子(パーマネントグレーティング)あるいは長寿命の回折格子(パースistentグレーティング)が形成できる。このパーマネントグレーティングの有無を1ビットに対応させる光メモリーを構成することができる。

【0012】光束間の照射角によって回折格子のピッチが、照射エネルギー(パワー)に従い回折格子の形成時間を変えられる。また、光の照射面積を変えることによ

って回折格子の形成面積が変えられる。したがって、安価で加工性がよく、微細光学部品と整合性の良い回折格子が入手可能となる。ちなみにガラスや半導体表面を鏡面にすると、接着剤の有無にかかわらず整合性よく上記アルミナ膜を貼り付けることができる。

【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0014】実施例1

塩化アルミニウム(6水和物)50gを水400mlに溶解し、よくかくはんしながら2~3時間かけてゆっくり6Nアンモニア水溶液を100ml前後添加する。最終pHを6.7に調整する。24時間放置熟成後、白色多核水酸化物を遠心分離又はろ過により分離して1000mlの水で洗浄する。ろ別した沈殿物に水20mlと酢酸20ml前後を加え、よくかくはんしながら80℃で7~8時間、還流加熱する。透明非晶質アルミナゾルが得られる。このゾルをシャーレ等に流延、脱水ゲル化すると1~100μm厚の透明アルミナ膜となる。また、ゾル液に支持基板を浸漬、引き上げによりアルミナ膜がディップコートされた基板が得られる。

【0015】上述のゾルは水溶液なので水溶性の有機物質はそのまま添加すればよいが、水不溶性の有機物質の場合はトリトン(Triton)X-100又はセチルトリメチルアンモニウムブロマイド(CTAB)等の非イオン性界面活性剤又はカチオン性界面活性剤を用いて溶解させる。アルミナゾルは正の荷電を有するので負の荷電を有するアニオン性界面活性剤は用いられない。前記のゾルのアルミナに対しては10重量%の界面活性剤(トリトンX-100又はセチルトリメチルアンモニウムブロマイド)と、MNA(2-メチル-4-ニトロアニリン)、NPP(N-4-ニトロフェニル-L-プロリノール)等のSHG有機物質を添加、平らな基板上に流延してゲル化させる。これを100~200℃に加熱して冷却すると、有機物質が微結晶配向分散したアルミナ膜が得られる。NPP分散膜はNPPが3.7重量%の時、有効非線形光学定数6(p.m/V)の膜が得られる。

【0016】実施例2

実施例1のアルミナゾルとアルミナに対して0.1mol%に相当する塩化白金酸(HAuCl₄)を混合、平板上に展開してゲル化させる。これを水蒸気流中、300~800℃で焼結する。10~20nmのAu微粒子が0.1mol%分散したアルミナ膜が得られる。粒子の大きさは焼結温度によって規制される。プラズモン吸収の近辺で高い非線形感受率を示し、Au0.1mol%の試料で $\chi^{(2)}/\alpha \sim 10^{-10} \sim 10^{-11}$ esu·cmの値を示した。また、この非線形性の応答時間は1ピコ秒程度と速いものであった。これらの測定値は、次の実施例で述べるような、縮退4光波混合系で得られるも

のであり、試料の光学密度(OD)が1前後であれば充分な非線形性を示し、厚みが数10μm程度もある膜で充分である。ただしこのような配置で非線形性を利用する場合、材料にパーマネント(あるいはパーシステント)グレーティングができないように、入射光のエネルギーを制限(1(J/cm²)程度以下)する必要がある。縮退4光波混合系はそのまま光のスイッチとして利用できるが、非縮退の、つまり1本の入射光だけが異なる波長成分を含む(異なるスペクトルを有する)場合は、波長フィルターとして系が利用できる。

【0017】実施例3

実施例2のAu微粒子分散アルミナ膜に対し、プラズモン吸収近傍の波長で2本の光束(波数ベクトル: k_1 、 k_2)を入射すると、入射光の左右外側に縮退4光波混合(DFWM)の信号(波数ベクトル: $2k_1 - k_2$ 、 $2k_2 - k_1$)が図1のように得られる。入射光束を3本(波数ベクトル: k_1 、 k_2 、 k_3)を用いた場合、例えばボックスカー配置を採用すると、アルミナ膜の表面で四角形の頂点4ヵ所のうち3ヵ所に入射光を配置すると、欠損部から図2のように出力光(波数ベクトル: $k_1 + k_2 - k_3$)が得られる。また、反射鏡の有無にかかわらず3光束を位相共役配置にすると、すなわち、 k_1 、 k_2 を対向させて k_3 を入射すると、ボックスカー配置の場合と同様に $k_1 + k_2 - k_3$ 方向、つまり、 $-k_3$ 方向に出力光が得られる。これらの配置を総称して、縮退4光波混合と呼ぶ。入射光束をパルスにすると、パルスエネルギーが1(J/cm²)程度を越える光束が存在すると簡単にパーマネントグレーティングが図1、図2に示すように瞬時形成できる。図1では入射光束 k_1 、 k_2 のそれぞれが水平面に配置され、垂直方向に縦縞のグレーティングが形成される。一方、図2では3本の入射光束がそれぞれ一点に集光されるため、 k_1 、 k_2 で縦縞、 k_3 で横縞、 k_1 、 k_3 で斜線縞ができる。パーマネントグレーティング(少しエネルギーが低くなるとパーシステントグレーティングができる)が一旦できると、一光束だけの入射で回折光が発生することになる。このようなパーマネントグレーティング(パーシステントなものを含む)は、例えばQスイッチYAGレーザーの第3高調波励起の光パラメトリック発振器を用いても簡単に実現できる。もちろん、同程度のエネルギーを有するレーザーであれば、材料の吸収がある波長であれば同様の効果が期待できる。でき上がったパーマネントグレーティングを有するアルミナ膜は微細光学系的一端を担うことができる。ガラスや半導体表面を鏡面にした場合、接着剤の有無にかかわらず固定化が達成でき、微細な光学回折格子が簡単に光部品として利用できる。また、このような光学回折格子は、光のメモリとして利用することも可能である。このようなパーマネント(パーシステントなものを含む)なグレーティングは、発生原因の物理こそ異なっているが、硫化

物、セレン化物、遷移金属酸化物の微粒子を分散したアルミナ膜においても確認され、同様の応用が可能である。

【0018】

【発明の効果】以上説明したように本発明では、アルミナのカード構造の積み重ねにより、NLO物質を誘発配向させ、NLO特性の増強を可能にした。アルミナ媒体は耐光性に優れ、シリカガラスに比較し、微粒子分散量を大きくでき、熱伝導率も一桁大きく、高速応答素材としての特性に優れている。また、可視域から近赤外域まで特異な吸収が存在せず、光機能物質の性能を担体として損なうことがない。すなわち、従来から報告されてき*

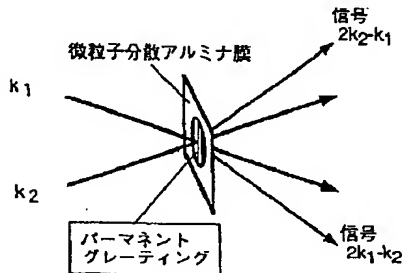
*た物質より、より高速で、高効率なNLO特性が微粒子分散素材として実現できることになる。また、一定のエネルギー密度以上で複数光束を入射すると、干渉効果を利用してパーマネントグレーティングの生成が可能となり、微細光学系との整合性がよい回折格子が入手できる。もちろん、入射光束の断面積を大きくとれば、光学グレーティングの作製がより安価で簡便になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるパーマネントグレーティング生成法のうち、2光束を用いた場合の一例を示す図である。

【図2】本発明によるパーマネントグレーティング生成法のうち、3光束を用いた場合の一例を示す図である。

【図1】



【図2】

